

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 9 月 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 1 1 6 4 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 3 1 1 6 4 4]

出 願 人 三 菱 瓦 斯 化 学 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 6 2 7 2

【書類名】 特許願
【整理番号】 P2003-311
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08G 69/02
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社
 平塚研究所内
 【氏名】 林 武夫
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社
 平塚研究所内
 【氏名】 芳仲 聡
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社
 平塚研究所内
 【氏名】 小川 俊
【特許出願人】
 【識別番号】 000004466
 【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100117891
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 永井 隆
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2002-295236
 【出願日】 平成14年10月 8日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 025737
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0102335

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

2-メチル-1, 5-ペンタンジアミンを50モル%以上含むジアミン成分とアゼライン酸を50モル%以上含むジカルボン酸成分とを重縮合して得られるポリアミドであって、下記の(1)ないし(4)の性状を有するポリアミド。

(1) 延伸フィルムを200MV/mの電界で分極処理を行った際の残留分極が30mC/m²以上である、

(2) 25℃における1g/dl濃度の96%濃硫酸溶液の相対粘度が1.3～5.0である、

(3) 示差走査熱量計で測定されるガラス転移温度が80℃以下、かつ降温時結晶化発熱ピークの熱量が5J/g以下である、

(4) 25℃で、メタノール、エタノール、および2-プロパノールからなる群から選ばれた少なくとも1種に、5質量%以上可溶である。

【請求項 2】

ジアミン成分が2-メチル-1, 5-ペンタンジアミンを70モル%以上含有し、ジカルボン酸成分がアゼライン酸を70モル%以上含有する請求項1記載のポリアミド。

【請求項 3】

ジアミン成分が、1, 5-ペンタンジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 9-ノナンジアミン、メタキシリレンジアミン、および1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサンからなる群から選ばれた少なくとも1種を50モル%未満含有する請求項1～2記載のポリアミド。

【請求項 4】

ジカルボン酸成分が、グルタル酸、スベリン酸、ウンデカン二酸、イソフタル酸、および1, 3-シクロヘキサジカルボン酸からなる群から選ばれた少なくとも1種を50セル%未満含有する請求項1～3記載のポリアミド。

【請求項 5】

ジアミン成分が、2-メチル-1, 5-ペンタンジアミンを90モル%以上含有し、ジカルボン酸成分が、アゼライン酸を90モル%以上含有する請求項1～4記載のポリアミド。

【請求項 6】

ジアミン成分とジカルボン酸成分の成分比率はモル比で、1:0.9～1:1.1である請求項1～5記載のポリアミド。

【請求項 7】

ジカルボン酸成分が、ジカルボン酸、ジカルボン酸エステル、ジカルボン酸塩化物、活性アシル誘導体、およびジニトリルからなる群から選ばれた少なくとも1種のジカルボン酸誘導体である請求項1～6記載のポリアミド。

【請求項 8】

ジアミン成分が、ジアミン、N-アセチルジアミン、ジイソシアナート、およびN-シリル化ジアミンからなる群から選ばれた少なくとも1種のジアミン誘導体である請求項1～7記載のポリアミド。

【請求項 9】

ジカルボン酸成分、ジアミン成分、およびアミド結合生成性化合物の合計に対し50モル%未満が、アミド結合生成性化合物により得られたものである請求項1～8記載のポリアミド。

【請求項 10】

アミド結合生成性化合物が、 δ -バレロラクタム、5-アミノペンタン酸、7-アミノヘプタン酸、9-アミノノナン酸、および11-アミノウンデカン酸からなる群から選ばれた少なくとも1種のアミド結合生成性化合物である請求項9記載のポリアミド。

【請求項 11】

請求項1記載のポリアミドと導電性材料とを含有する樹脂組成物。

【請求項 1 2】

樹脂組成物が、体積抵抗率 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である請求項 1 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 1 3】

導電性材料が、無機系又は有機系である請求項 1 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 1 4】

樹脂組成物が、さらに振動エネルギー吸収用フィラーを含有する請求項 1 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 1 5】

該フィラーが、マイカ鱗片、ガラス片、ガラス繊維、カーボン繊維、炭酸カルシウム、バライト、および沈降性硫酸バリウムからなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 4 記載の樹脂組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリアミドおよび樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアミド及び該ポリアミドと導電性材料とからなる樹脂組成物に関する。更に詳しくは、強誘電性を有し、汎用溶剤に可溶性の、センサー、アクチュエーター、メモリなどの用途に有用な新規なポリアミド及び該ポリアミドと導電性材料とからなる制振材料、吸遮音材料として有用な、制振性が高い、即ち、外部からの振動エネルギーを熱エネルギーに変換して振動エネルギーを減衰させる性質が高い樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

強誘電性ポリマーはその圧電性、焦電性により各種センサー、超音波探触子、アクチュエーターなどに用いられている。例えばポリフッ化ビニリデン系ポリマーがその圧電性が大きいことから広く用いられている。しかしながら、ポリフッ化ビニリデン系ポリマーは高価であり、また、特定の結晶形が強誘電性を発現することから、強誘電性を発現する成形品を製造するには制約があった。

【0003】

強誘電性ポリマーとしてポリフッ化ビニリデン系ポリマーの他には、例えば、ポリアミドのなかに強誘電性を持つものがあることが知られている。ポリアミド系の強誘電性ポリマーはポリフッ化ビニリデン系ポリマーに比べて安価であり、より強い強誘電性をもつポリアミドフィルムへの要求があった。ポリアミド系の強誘電性ポリマーとして奇数ナイロンであるナイロン7、ナイロン11（非特許文献1～2参照。）、ポリヘプタメチレンヘキサフルオログルタミド、ポリペンタメチレンヘキサフルオログルタミド（非特許文献3参照。）などが知られている。これらの強誘電性は結晶領域に関係づけられている。このようなポリアミド系の強誘電性ポリマーの中で、ナイロン11が比較的安価であるが、強誘電性の発現が不安定であるという問題があった。

【0004】

また、ポリメタキシリレンアジパミド、ヘキサメチレンテレフタラミド/イソフタラミド共重合体、ポリ（1, 3-シクロヘキシレンジメチレンアジパミド）といった芳香族環や脂肪族環を持つポリアミドが強誘電性が大きく、かつ、安定に発現し得ることが報告されている（特許文献1参照。）。

【0005】

また、強誘電性ポリマーの用途として、特にセンサー、強誘電体メモリ等のエレクトロニクス分野では薄膜化が求められており、溶液から製膜することが必要となっている。しかしながら、これらのポリアミドは、有機溶剤への溶解性が低く、例えば、フェノール、トリクロロ酢酸、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール等の特殊な極性溶剤にしか溶解しない。このため、溶液より製膜する場合には、腐食性のある高沸点溶媒や極めて高価な溶媒を使用しなければならないという問題があった。

【0006】

また、アルコール可溶性ポリアミドとしては、 ϵ -カプロラクタム、 ω -ラウロラクタム、ヘキサメチレンジアミン、アジピン酸、セバシン酸などをモノマーとして使用した多元共重合体が製造されているが、いずれも大きな強誘電性をもたない。

【0007】

また、2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン及びアゼライン酸を原料の一部に使用したポリアミドは、既に開示されている（特許文献2～6参照。）いずれも2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン及びアゼライン酸をとともに主成分として用いたものは開示されておらず、また、強誘電性に関する記載は一切されていない。実際的には上記公報で開示されているポリアミドは、実用上有効な強誘電性および溶剤可溶性が得られるものではない。

【0008】

一方、従来、制振材のような振動エネルギーを吸収する材料として、塩化ビニル系樹脂に可塑剤を添加した軟質の塩化ビニル系樹脂が知られている。この軟質塩化ビニル系樹脂は、振動エネルギーを樹脂内部において摩擦熱として消費することで、その減衰が図られるようになっていたが、十分な振動の吸収、減衰ができなかった。

【0009】

また、制振材料としては、加工性、機械的強度、材料コストの面で優れるブチルゴムや NBR などのゴム材料が多く用いられている。ところがこのゴム材料は、一般の高分子の中では最も減衰性（振動エネルギーの伝達絶縁性能、あるいは伝達緩和性能）に優れてはいるものの、ゴム材料単独で制振材料として使用するには減衰性が低く、例えば建造物や機器類の制振には、ゴム材料と鋼板とを積層した積層体、あるいはこれに塑性変形して振動エネルギーを吸収する鉛コアや、オイルダンパーを組み合わせた制振構造体という複合形態で使用されていた。

【0010】

従来の制振材料としてのゴム材料は、上記の如く単独では使用できず、複合化を余儀なくされていたので、必然的にその防振構造も複雑なものとなってしまうことから、制振材料自身、ゴム材料自身の高減衰性が求められていた。

【0011】

また、高分子材料と圧電性粉末材料とを主成分とした組成物が開示されている（特許文献 7～8、非特許文献 4 参照。）。高分子材料と圧電性粉末の組成物は圧電性により、振動エネルギーを電気エネルギーに変換し、生じた電気エネルギーをジュール熱によって消費、振動を吸収、減衰させるものである。ところが、この組成物においては圧電性粒子を 50 質量%以上含むように配合しないと十分な効果が得られない。しかし、そのように配合すると熔融状態での流動性が低くなり、混練や成形が困難となる。また、圧電性粒子にジルコン酸チタン酸鉛や、チタン酸バリウムなどのセフミクスを用いているため、質量が大きくなるという欠点があった。

【0012】

また、圧電性フィルムとフィルム表面に形成された導電層からなる制振材用フィルムも提案されている（特許文献 9 参照。）。しかしながら、圧電性フィルムとして実用に供されているのはポリフッ化ビニリデン系ポリマーによるもののみである。ポリフッ化ビニリデン系ポリマーは高価であり、加えて製膜が困難であり大面積のフィルムを大量に作ることは難があるため、制振材用フィルムとしては実用化には至っていない。また、安価で製膜の容易な圧電性フィルムを用いた例として、ポリアミド系ポリマーを利用した圧電性フィルムを用いた制振材も提案されている（特許文献 10～11 参照。）。しかしながらフィルムに圧電性を発現させるためには分極処理を必要とするため、その製造に特殊な装置が必要であり製造コストが上昇するという問題があった。

【0013】

また、高分子母材中に双極子モーメント量を増加させる活性成分が含まれる制振材料も開示されている（特許文献 12～13、非特許文献 5 参照。）。ところが、この材料で用いられる活性成分は低分子化合物であり、使用中に母材から滲みだして性能が低下するという欠点があった。

【特許文献 1】特開平 8-302036 号公報

【特許文献 2】特開昭 52-155698 号公報

【特許文献 3】特開平 2-70724 号公報

【特許文献 4】特開平 5-320416 号公報

【特許文献 5】米国特許第 5,321,120 号明細書

【特許文献 6】特開平 11-200253 号公報

【特許文献 7】特開昭 60-51750 号公報

【特許文献 8】特開平 3-188165 号公報

【特許文献 9】特開平 5-87186 号公報

【特許文献 10】特開平 8-305369 号公報

【特許文献11】特開平9-309962号公報

【特許文献12】特許第3318593号公報

【特許文献13】特許第3192400号公報

【非特許文献1】Leeら, Ferroelectric Polarization Switching in N-11, J. Polym. Sci., Polym. Phys., 29巻, 273頁-277頁 (1991年)

【非特許文献2】Leeら, Effect of Annealing on the Ferroelectric Behavior of N-11 and N-7, J. Polym. Sci., Polym. Phys., 29巻, 279頁-286頁 (1991年)

【非特許文献3】大谷ら, 「奇数ポリアミドおよび奇数ポリ尿素の強誘電性」, 高分子学会予稿集, 41巻, 4559頁 (1992年)

【非特許文献4】稲葉ら, 「圧電制振複合材の力学的性質と制振性能の関係」, 日本ゴム協会誌, 67巻, 564頁 (1994年)

【非特許文献5】井上ら, 「塩素化ポリエチレン/N, N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド系有機ハイブリッドの制振挙動」, 繊維学会誌, 56巻, 443頁 (2000年)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の目的は、大きな強誘電性を有し、かつ汎用溶剤への可溶性に優れたポリアミドを提供することである。本発明の他の目的は、高分子材料を主体とした、簡便に製造可能で、軽量で、より高い制振性を有する材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは上述の目的を達成するために鋭意検討し、ポリアミドを特定の構造とし、かつ特定範囲の残留分極、溶液粘度、ガラス転移温度、降温時結晶化発熱ピークの熱量を有し、汎用溶剤へ可溶性とすることで上記の問題を解決し得ることを見出し、本発明に到達した。

【0016】

また、一方、本発明者らは、強誘電性ポリマーは、導電性材料を分散させることにより、分極処理を施すことによるマクロな圧電性を発現させなくても、微小な単位での圧電性に基づく高い制振性を発現することが可能であるという考えのもとに検討を行った。その結果、強誘電性ポリマーとして優れた性能を有する特定の構造のポリアミドに導電性材料を分散させた組成物は、分極処理を必要とせず、成形性に優れ、低価格で、高い制振性を有することを見出し、本発明に至ったものである。本発明による樹脂組成物は、各種機械装置や建築構造物、車輛・機体構造物の防振材、吸遮音材に好適である。

【0017】

すなわち、本発明は、2-メチル-1, 5-ペンタンジアミンを50モル%以上含むジアミン成分とアゼライン酸を50モル%以上含むジカルボン酸成分を重縮合して得られるポリアミドであって、下記の(1)ないし(4)の性状を有するポリアミドに関するものである。

(1) 延伸フィルムを200MV/mの電界で分極処理を行った際の残留分極が30mC/m²以上である。

(2) 25℃における1g/dl濃度の96%濃硫酸溶液の相対粘度が1.3~5.0である。

(3) 示差走査熱量計で測定されるガラス転移温度が80℃以下、かつ降温時結晶化発熱ピークの熱量が5J/g以下である。

(4) 25℃で、メタノール、エタノール、および2-プロパノールからなる群から選ばれた少なくとも1種に、5質量%以上可溶である。

【0018】

本発明はさらに、上記ポリアミドと導電性材料とを含有する樹脂組成物を提供する。上記樹脂組成物は、体積抵抗率が $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。

【発明の効果】**【0019】**

本発明のポリアミドは、大きな強誘電性を有し、かつ汎用溶剤への可溶性に優れ、センサー、アクチュエーター、メモリ、光制御デバイス、記憶材料、制振材料、吸音材料などの用途に有用な素材として用いることができ、本発明の工業的意義は大きい。また、本発明の樹脂組成物は、分極処理を必要としないため簡便に製造可能で、軽量で、より高い制振性を有する材料であり、本発明の工業的意義は大きい。

【発明を実施するための最良の形態】**【0020】**

本発明の強誘電性ポリアミドは、2-メチル-1, 5-ペンタンジアミンを主なジアミン成分とし、アゼライン酸を主なジカルボン酸成分とするポリアミドである。2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン成分を50モル%以上かつアゼライン酸成分を50モル%以上含むことが必要であり、2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン成分を70モル%以上かつアゼライン酸成分を70モル%以上含むことが好ましい。いずれかの成分が50モル%未満では、強誘電性が小さくなり十分な性能が得られないか、あるいは汎用溶剤に対する溶解性が劣ることになる。

【0021】

全ジアミン成分の50モル%を越えない範囲で2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン以外のジアミン成分を用いても良い。本発明に供せられる2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン以外のジアミンの例として、1, 4-ブタンジアミン、1, 5-ペンタンジアミン、1, 6-ヘキサンジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 9-ノナンジアミン、1, 10-デカンジアミン、1, 12-ドデカンジアミン、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、イソホロンジアミン、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ビス(4-アミノフェニル)エーテル、ビス(4-アミノフェニル)メタン等が挙げられる。

【0022】

全ジカルボン酸成分の50モル%を越えない範囲でアゼライン酸以外に、他のジカルボン酸を用いても良い。本発明に供せられるアゼライン酸以外のジカルボン酸の例として、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ブラシル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2-メチルテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、テトラレンジカルボン酸、デカレンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸、トリシクロデカンジカルボン酸、ペンタシクロドデカンジカルボン酸、イソホロンジカルボン酸、重合脂肪酸等が挙げられる。

【0023】

また、共重合成分にアミノカルボン酸等のアミド結合生成性化合物を用いても良い。アミド結合生成性化合物は、ジカルボン酸成分、ジアミン成分、およびアミド結合生成性化合物の合計に対し50モル%を越えない範囲で用いることができる。本発明に供せられるアミノカルボン酸等のアミド結合生成性化合物の例として、 γ -ブチロラクタム、 δ -バレロラクタム、 ϵ -カプロラクタム、 ω -ラウロラクタム、5-アミノペンタン酸、6-アミノヘキサン酸、7-アミノヘプタン酸、8-アミノオクタン酸、9-アミノノナン酸、10-アミノデカン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等が挙げ

られる。

【0024】

上記の共重合成分を用いる場合、1, 5-ペンタンジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 9-ノナンジアミン、メタキシリレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、グルタル酸、スベリン酸、ウンデカン二酸、イソフタル酸、1, 3-シクロヘキサジカルボン酸、 δ -バレロラクタム、5-アミノペンタン酸、7-アミノヘプタン酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸が特に好ましく、これらより選ばれる1種以上を含む共重合体である場合に、大きな強誘電性を示す。

【0025】

また、共重合成分がジカルボン酸成分およびジアミン成分でそれぞれ10モル%未満、即ちジアミン成分中の2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン及びジカルボン酸成分中のアゼライン酸がそれぞれ90モル%以上である場合に、大きな強誘電性を示す。

【0026】

本発明のポリアミドを構成するジアミン成分単位とジカルボン酸成分単位の成分比率はモル比で1:0.9~1:1.1、好ましくは1:0.95~1:1.05の範囲内である。モル比が上記範囲であると、強誘電性を発現し、かつ溶剤可溶性、成形性に優れる。

【0027】

本発明のポリアミドは、延伸フィルムを200MV/mの電界で分極処理を行った際の残留分極が30mC/m²以上である。残留分極が30mC/m²以上であると強誘電性材料としての実用的価値がある。

【0028】

本発明のポリアミドは、25℃における1g/dl濃度の96%濃硫酸溶液の相対粘度が1.3~5.0である。相対粘度が上記範囲であると、強誘電性を発現し、かつ溶剤可溶性、成形性に優れる。

【0029】

本発明のポリアミドは、示差走査熱量計で測定されるガラス転移温度が80℃以下、かつポリアミドの降温時結晶化発熱ピークの熱量が5J/g以下である。本発明のポリアミドは非晶部分が強誘電性に寄与する強誘電性ポリマーである。このような強誘電性ポリマーでは、ガラス転移温度が低いほど抗電界が低くなるため、ガラス転移温度が80℃以下であると容易に強誘電性を発現させることができる。また、大きな強誘電性を示すためには非晶性または低結晶性であることが必要であり、降温時結晶化発熱ピークの熱量が5J/g以下であると、十分大きな強誘電性を示し、また、熱処理を行った場合にも大きな強誘電性が保たれる。

【0030】

本発明のポリアミドは25℃で、メタノール、エタノール、および2-プロパノールから選ばれる少なくとも1種に、5質量%以上可溶である。本発明のポリアミドは、メタノールに対して可溶であることがより好ましく、ポリアミド溶液を使用した製膜等の加工が容易となる。

【0031】

本発明のポリアミドを製造する方法に特に制限はなく、従来公知の方法を適用することができる。

【0032】

製造方法によっては、原料として、ジカルボン酸成分には、ジカルボン酸の他にジカルボン酸エステル、ジカルボン酸塩化物、活性アシル誘導体、ジニトリルなどのジカルボン酸誘導体を用いることもできる。また、ジアミン成分には、ジアミンの他にN-アセチルジアミン、ジイソシアナート、N-シリル化ジアミンなどのジアミン誘導体を用いることもできる。

【0033】

本発明のポリアミドの製造方法の例を以下に示す。2-メチル-1, 5-ペンタンジアミンを50モル%以上含むジアミン成分、ジアミン成分とほぼ等モルのアゼライン酸を5

0モル%以上含むジカルボン酸成分および水とを、オートクレーブ中にて160～280℃、好ましくは190～250℃まで昇温し、水蒸気加圧下に所定時間保持し、アミド化反応を進行せしめる。次いで排気バルブを開いて水蒸気を放出して常圧まで戻しつつ内温を200～290℃、好ましくは220～280℃に昇温する。所定時間保持した後、ポリアミドを取り出す。ジアミン成分およびジカルボン酸成分を各々単独に加える替わりにナイロン塩の形で加えても良い。さらに分子量を上げる必要があれば、熔融重合で得られたポリアミドに固相重合を施し分子量を大きくすることもできる。

【0034】

本発明のポリアミドには、各種の添加剤、たとえば重合触媒、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤などを重合反応の前後に添加しても良い。

【0035】

本発明のポリアミドは、強誘電性ポリマーとして、センサー、アクチュエーター、メモリ、光制御デバイス、記憶材料、制振材料、吸音材料などの用途に有用である。また、本発明のポリアミドは、繊維、シート、フィルム、射出成形材料、塗料、接着剤などとしても有用である。

【0036】

用途に応じてガラス繊維、カーボン繊維、タルク、マイカ、カーボンなどの無機充填材や他のポリマーなどを添加して使用することもできる。

【0037】

本発明の樹脂組成物は上記強誘電性ポリアミドと導電性材料とを含有する。導電性材料により抵抗値を調整し、強誘電性ポリマーに生じた電気エネルギーを効率よく熱エネルギーに変換して消費し、高い制振性を発現する。強誘電性ポリアミドは本発明のポリアミドの1種あるいは2種以上を用いる。導電性材料としては既知の材料を用いることができる。例えば、無機系では銅、銅合金、銀、ニッケル、低融点合金の金属粉末や金属繊維、貴金属を被覆した銅や銀の微粒子、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウムなどの金属酸化物の微粒子やウイスキー、各種カーボンブラック、カーボンナノチューブなどの導電性カーボン粉末、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長黒鉛などのカーボン繊維、有機系では低分子界面活性剤型帯電防止剤、高分子系帯電防止剤、ポリピロール、ポリアニンなどの導電性ポリマー、金属を被覆したポリマー微粒子などが挙げられる。さらには、無機系導電性材料及び有機系導電性材料の両方を使用することもできる。強誘電性ポリマーと導電性材料の配合比率は、樹脂組成物の体積抵抗率が $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下となるように調整することが好ましい。体積抵抗率が $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下では電気機械変換作用により生じた電気エネルギーを効率よくジュール熱によって消費することができる。本発明における体積抵抗率はJIS K 6911の方法により測定する。

【0038】

本発明の樹脂組成物は強誘電性を有するポリアミドと導電性材料を主成分とするものであるが、強誘電性ポリアミドと導電性材料のみからなるものには限定されない。振動エネルギー吸収を向上させる目的で、マイカ鱗片、ガラス片、ガラス繊維、カーボン繊維、炭酸カルシウム、バライト、沈降硫酸バリウムなどの摩擦による制振効果を発現するフィラーを充填してもよい。フィラーの添加量は、樹脂組成物全体に対して10～80質量%が好ましい。必要に応じて、1種以上の添加剤、例えば、分散剤、相溶化剤、界面活性剤、帯電防止剤、滑剤、可塑剤、難燃剤、架橋剤、酸化防止剤、老化防止剤、耐候剤、耐熱剤、加工助剤、光沢剤、着色剤（顔料、染料）、発泡剤、発泡助剤等を本発明の効果を阻害しない範囲で添加することができる。添加剤の添加量は、樹脂組成物全体に対して0～60質量%が好ましい。また、他の樹脂とのブレンドまたは成形後の表面処理なども、本発明の効果を阻害しない範囲で行うことができる。

【0039】

本発明の樹脂組成物は、強誘電性ポリアミド、導電性材料並びに必要に応じてフィラー、その他の添加剤を混合することで得られるが、その際には、熱ロール、バンバリーミキサー、二軸混練機、押出機などの既知の熔融混合する装置を用いることができる。さらに

、上記強誘電性ポリアミドを溶剤に溶解あるいは膨潤させ、導電性材料並びに必要な応じてフィラーを混入させた後乾燥する方法、各成分を微粉末状で混合する方法などの方法も採用することができる。

【0040】

本発明の樹脂組成物は、制振材料、吸遮音材料として射出成形品、シート、フィルム、繊維、発泡体、接着剤、塗料、拘束型シート、非拘束型シートなどの形状で用いることができ、車輛、鉄道、航空機、家電・OA機器、精密機器、建築機械、土木建築物、精密機器、靴、スポーツ用品などの制振材料、吸遮音材料として好適に利用することができる。

【実施例】

【0041】

以下にポリアミドの実施例を示すが本発明は以下の実施例に限定されるものではない。物性の測定等は以下の方法によった。

(1) 残留分極

ポリアミドを既知の方法により熔融成形し、厚み約 $50 \sim 300 \mu\text{m}$ のフィルムとする。このフィルムを同時二軸延伸もしくは一軸延伸を行う。次いで、延伸したフィルムを緊張状態を保ったままガラス転移温度以上、融点以下の温度で $10 \sim 30$ 秒間熱処理を行う。得られた延伸フィルムの両面に、真空蒸着装置を用いてAlを蒸着し、電極とする。このフィルム両面の電極間に最大 200 MV/m の 0.1 Hz の正弦波電界を印加する。この時流れる電流をチャージアンプで積分した分極Dを測定、電場Eに対してプロットし、そのヒステリシス曲線から $E = 0$ の時のDの値を求め残留分極とする。

(2) 相対粘度

ポリアミドの相対粘度(η_r)は、 1 g/dl 濃度の 96% 硫酸溶液を 25°C 恒温下において、キャノンフェンスケ型粘度計を使用して測定した。

(3) 融点、ガラス転移温度、及び降温時結晶化発熱ピークの熱量

ポリマーの融点(T_m)は島津製作所製DSC/TA-50WS型示差走査熱量計を使用し、結晶化させ、乾燥させた試料約 10 mg をアルミニウム製非密封容器に入れ、窒素ガス(30 ml/分)気流中、昇温速度 10°C/分 で測定した。ガラス転移温度(T_g)は、昇温速度 10°C/分 で 270°C まで昇温し3分間保持した後、急冷し、昇温速度 10°C/分 で再昇温して測定した。その際、ベースラインに不連続的部分が現れる領域の低温側のベースラインを高温側に延長した直線と階段状変化部分の曲線の勾配が最大となるような点で引いた接線との交点の温度をガラス転移温度とした。また、降温時結晶化発熱ピークの熱量(以下「 ΔH_c 」という)は、昇温速度 10°C/分 で 270°C まで昇温、 270°C で3分間保持した後、 5°C/分 の降温速度で降温した際に現れる発熱ピークの面積から求めた。

(4) 溶解性

溶剤として、メタノール、エタノール、2-プロパノールに対する5質量%での溶解性を測定した。ポリマーペレットあるいは粉碎物 0.5 g と溶剤 9.5 g を冷却管を付けた 50 ml 三角フラスコに加え、マグネチックスターラーで攪拌しながら溶剤の沸点で30分加熱還流した。その後、 25°C まで冷却し、溶解状態を目視で判断し、以下の基準で評価した。

○：ポリアミドのほとんどが溶解し、冷却後24時間後に溶液状態を保持、

△：一度溶解するが冷却後1時間以内に析出、

×：溶解しない。

【0042】

<実施例1>

攪拌機、分縮器、温度計および窒素ガス導入管を備えた内容積5リットルの反応缶に、ジアミンとして2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン(デュボン社製) 726.4 g (6.25 mol)と、同モルのジカルボン酸としてアゼライン酸(東京化成工業(株)製、純度99モル%以上) 1176.5 g 、および蒸留水 480 g を入れ、十分窒素置換した。反応缶を密閉状態にした後、内温を $215 \sim 220^\circ\text{C}$ 、内圧を 1.9 MPa まで昇温

、昇圧し、内圧 1.9 MPa を保持したまま 70 分間反応缶内の水蒸気を排出した。その後 110 分を要して内温を 235℃ まで昇温し、同時に内圧を 0.1 MPa まで落圧した。その後反応系内圧を 80 kPa まで 10 分間で連続的に減圧し、その後、反応温度を 260℃ まで連続的に昇温させ 80 分間、反応を継続した。得られたポリアミドの物性を表 1 に示す。なお、残留分極測定に用いた延伸フィルムは、以下の方法で作製した。ポリアミドを単軸押出機（スクリー径 20 mm、L/D: 25、スクリー形式：フルフライト）を用い、Tダイ法により、シリンダー温度 190～200℃、Tダイ温度 195℃、スクリー回転数 70 rpm の条件下で、厚み約 200 μm のフィルムを得た。このフィルムを東洋精機製作所製の二軸延伸機を用いて、60℃ で 20 秒間予備加熱した後、縦、横方向の延伸倍率がそれぞれ 3.5 倍の条件で、縦、横方向に同時に延伸した。次いで、延伸したフィルムを緊張状態を保ったまま 100℃ の雰囲気中で 10 秒間熱処理を行った。得られた厚み 10～20 μm の延伸フィルムを用いた。真空蒸着装置は、日本電子製 JEE-400 型真空蒸着装置を用いて、5 mm×8 mm の Al を蒸着し、電極とした。

【0043】

<実施例 2>

ジカルボン酸としてコグニス社製 EMEROX 1144（ジカルボン酸 99.97%、アゼライン酸 93.3 モル%）を使用した以外は実施例 1 と同様な方法でポリアミドを得た。得られたポリアミドの物性を表 1 に示す。なお、残留分極測定に用いた延伸フィルムは、実施例 1 と同様に作製した。

【0044】

<実施例 3>

ジカルボン酸としてコグニス社製 EMEROX 1144（ジカルボン酸 99.97%、アゼライン酸 93.3 モル%）／イソフタル酸（モル比：80／20）混合物を使用した以外は実施例 1 と同様な方法でポリアミドを得た。得られたポリアミドの物性を表 1 に示す。なお、残留分極測定に用いた延伸フィルムは、実施例 1 と同様に作製した。

【0045】

<実施例 4>

ジアミン成分として 2-メチル-1,5-ペンタンジアミン／メタキシリレンジアミン（モル比 80／20）混合物を使用した以外は実施例 2 と同様な方法でポリアミドを得た。得られたポリアミドの物性を表 1 に示す。なお、残留分極測定に用いた延伸フィルムは、実施例 1 と同様に作製した。

【0046】

<実施例 5>

ジカルボン酸としてコグニス社製 EMEROX 1144（ジカルボン酸 99.97%、アゼライン酸 93.3 モル%）／イソフタル酸（モル比：80／20）混合物を使用し、ジアミン成分として 2-メチル-1,5-ペンタンジアミン／1,3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン（モル比 70／30）混合物を使用した以外は実施例 1 と同様な方法でポリアミドを得た。得られたポリアミドの物性を表 2 に示す。なお、残留分極測定に用いた延伸フィルムは、実施例 1 と同様に作製した。

【0047】

<比較例 1>

ジカルボン酸としてセバシン酸を使用した以外は実施例 1 と同様な方法でポリアミドを得た。得られたポリアミドの物性を表 2 に示す。なお、残留分極測定に用いた延伸フィルムは、実施例 1 と同様に作製した。

【0048】

<比較例 2>

ジアミン成分として 1,6-ジアミノヘキサンを使用した以外は実施例 2 と同様な方法でポリアミドを得た。得られたポリアミドの物性を表 2 に示す。なお、残留分極測定に用いた延伸フィルムは、実施例 1 と同様に作製した。

【0049】

<比較例 3>

ナイロン 11 (アトフィナ社製 商品名: リルサン B) を用いて同様に測定した物性を表 2 に示す。なお、残留分極測定に用いた延伸フィルムは、以下の方法で作製した。単軸押出機 (スクリー径 20 mm、 L/D : 25、スクリー形式: フルフライト) を用い、Tダイ法により、シリンダー温度 250~265℃、Tダイ温度 260℃、スクリー回転数 50 rpm の条件下で、厚み約 50 μ m のシートを得た。このシートを東洋精機製作所製の二軸延伸機を用いて、90℃で数秒間予備加熱した後、延伸倍率が 3.5 倍の条件で、押出し方向に一軸延伸した。次いで、延伸したフィルムを緊張状態を保ったまま 180℃の雰囲気中で 10 秒間熱処理を行った。得られた厚み 15~20 μ m の延伸フィルムを用いた。

【0050】

<比較例 4>

ポリメタキシリレンアジパミド (三菱瓦斯化学株式会社製 商品名: MX ナイロン) を用いて同様に測定した物性を表 3 に示す。なお、残留分極測定に用いた延伸フィルムは、以下の方法で作製した。まず、まず比較例 3 と同様な方法で厚み約 50 μ m のフィルムを得た。次にこのフィルムを東洋精機製作所製の二軸延伸機を用いて、95℃で数秒間予備加熱した後、延伸倍率が 4.0 倍の条件で、押出し方向に一軸延伸した。次いで、延伸したフィルムを緊張状態を保ったまま 200℃の雰囲気中で 10 秒間熱処理を行った。得られた厚み 15~20 μ m の延伸フィルムを用いた。

【0051】

<比較例 5>

ポリヘキサメチレンイソフタラミドにテレフタラミドを 30 モル% 共重合した樹脂 (デュポン社製 商品名: シーラー PA3426) を用いて同様に測定した物性を表 3 に示す。なお、残留分極測定に用いた延伸フィルムは、以下の方法で作製した。まず比較例 3 と同様な方法で厚み約 50 μ m のフィルムを得た。次にこのフィルムを東洋精機製作所製の二軸延伸機を用いて、140℃で数秒間予備加熱した後、延伸倍率が 3.0 倍の条件で、押出し方向に一軸延伸した。次いで、延伸したフィルムを緊張状態を保ったまま 180℃の雰囲気中で 10 秒間熱処理を行った。得られた厚み 15~20 μ m の延伸フィルムを用いた。

【0052】

<比較例 6>

ナイロン 6/66/610/12 樹脂 (東レ株式会社製、商品名: アミラン CM8000) を用いて同様に測定した物性を表 3 に示す。なお、残留分極測定に用いた延伸フィルムは、以下の方法で作製した。まず、まず比較例 3 と同様な方法で厚み約 50 μ m のフィルムを得た。次にこのフィルムを東洋精機製作所製の二軸延伸機を用いて、90℃で数秒間予備加熱した後、延伸倍率が 3.0 倍の条件で、押出し方向に一軸延伸した。次いで、延伸したフィルムを緊張状態を保ったまま 200℃の雰囲気中で 10 秒間熱処理を行った。得られた厚み 15~20 μ m の延伸フィルムを用いた。

【0053】

【表 1】

実施例番号	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
残留分極 (mC/m ²)	60	58	60	55
η_r	2.5	2.3	2.1	1.9
T _m (°C)	122	119	—	116
T _g (°C)	42	42	54	41
ΔH_c (J/g)	0	0	0	0
溶解性				
メタノール	○	○	○	○
エタノール	○	○	○	○
2-プロパノール	○	○	○	○

【0054】

【表 2】

実施例番号	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
残留分極 (mC/m ²)	50	27	15	28
H _r	1.8	2.1	2.2	2.3
T _m (°C)	-	143, 164	211	188
T _g (°C)	47	39	37	43
ΔH_c (J/g)	0	0	48	38
溶解性				
メタノール	○	△	×	×
エタノール	○	△	×	×
2-プロパノール	○	×	×	×

【0055】

【表 3】

実施例番号	比較例 4	比較例 5	比較例 6
残留分極 (mC/m ²)	21	32	17
H _r	2.5	1.9	2.5
T _m (°C)	240	-	143
T _g (°C)	85	125	44
ΔH _c (J/g)	46	0	5
溶解性			
メタノール	×	×	○
エタノール	×	×	○
2-プロパノール	×	×	○

【0056】

以下に樹脂組成物の実施例を示すが本発明は以下の実施例に限定されるものではない。物性の測定などは以下の方法によった。

(1) 体積抵抗率

JIS K6911の方法によって測定した。

(2) 制振性

制振性は動的粘弾性の損失弾性率により評価した。損失弾性率が高いほど制振性が高い。樹脂組成物を熱プレスにより200℃で成形し、厚み約1mmのシートとした。得られたシートを5mm×25mmに切り出し、試験片とした。得られた試験片を、動的粘弾性測定装置（株式会社東洋精機製作所製、レオログラフソリッドS-1）を用いて、0～100℃、昇温速度2℃/分、周波数13Hzの条件で測定し、得られた損失弾性率のピーク値により評価した。

【0057】

<実施例6>

実施例2のポリアミド90重量部と、導電性カーボン粉末（ケッチェンブラックインターナショナル株式会社製、商品名：ケッチェンブラックEC）10重量部を二軸押出機を用いて240℃で混練した。得られた樹脂組成物の物性を表4に示す。

【0058】

<実施例7>

実施例2のポリアミド76.5重量部と、導電性カーボン粉末（ケッチェンブラックインターナショナル株式会社製、商品名ケッチェンブラックEC）15重量部と、アニオン系界面活性剤含有ポリエーテル共重合ポリエステル（竹本油脂株式会社製、商品名：MGA-902）8.5重量部を二軸押出機を用いて240℃で混練した。得られた樹脂組成物の物性を表4に示す。

【0059】

<実施例8>

実施例3のポリアミド90重量部と、導電性カーボン粉末（ケッチェンブラックインターナショナル株式会社製、商品名：ケッチェンブラックEC）10重量部を二軸押出機を用いて240℃で混練した。得られた樹脂組成物の物性を表4に示す。

【0060】

<実施例 9>

実施例 3 のポリアミド 90 重量部と、導電性カーボンファイバー（三菱化学株式会社製、商品名：ダイアリード K 223SE）10 重量部を二軸押出機を用いて 240℃で混練した。得られた樹脂組成物の物性を表 4 に示す。

【0061】

<実施例 10>

実施例 3 のポリアミド 81 重量部と、可塑剤（富士アドケミカル株式会社製、商品名：トップサイザー 5 号）9 重量部、導電性カーボン（ケッチェンブラックインターナショナル株式会社製、商品名：ケッチェンブラック EC）10 重量部を二軸押出機を用いて 240℃で混練した。得られた樹脂組成物の物性を表 4 に示す。

【0062】

<実施例 11>

実施例 3 のポリアミド 80 重量部と、導電性カーボン粉末（株式会社エスイーシー製、商品名：SNO-10）20 重量部を二軸押出機を用いて 240℃で混練した。得られた樹脂組成物の物性を表 4 に示す。

【0063】

<実施例 12>

実施例 2 のポリアミド 63 重量部と、導電性カーボン粉末（ケッチェンブラックインターナショナル株式会社製、商品名ケッチェンブラック EC）7 重量部と、マイカ（株式会社山口雲母工業所製、HB-82）30 重量部を二軸押出機を用いて 240℃で混練した。得られた樹脂組成物の物性を表 4 に示す。

【0064】

<比較例 7>

実施例 2 のポリアミドを試料とした。物性を表 4 に示す。

【0065】

<比較例 8>

実施例 2 のポリアミド 90 重量部と、酸化チタン（石原産業株式会社製、商品名：タイペーク CR-60）10 重量部を二軸押出機を用いて 240℃で混練した。得られた樹脂組成物の物性を表 4 に示す。

【0066】

<比較例 9>

実施例 3 のポリアミドを試料とした。物性を表 4 に示す。

【0067】

<比較例 10>

ナイロン 6（宇部興産株式会社製、商品名：UBE ナイロン 1024B）を試料とした。物性を表 5 に示す。なお、延伸フィルムを 200 MV/m の電界で分極処理を行った際の残留分極が 1.4 mC/m^2 であった。残留分極測定に用いた延伸フィルムは以下の方法で作製した。単軸押出機（スクリュー径：20 mm、L/D：25、スクリュー形状：フルフライト）を用い、Tダイ法により、シリンダー温度 240～250℃、Tダイ温度 245℃、スクリュー回転数 50 rpm の条件で厚み約 50 μm のフィルムを得た。このフィルムを株式会社東洋精機製作所製の二軸延伸機を用いて、90℃で数秒間予備加熱した後、延伸倍率が 3.5 倍の条件で、押出方向に一軸延伸した。次いで、延伸したフィルムを緊張状態を保ったまま 200℃の雰囲気下で 10 秒間熱処理を行った。得られた厚み 15～20 μm の延伸フィルムを用いた。また、損失弾性率の測定に用いたシートは、樹脂組成物を熱プレスにより 260℃で成形し、実施例 6 と同様な試験片を作製した。物性を表 4 に示す。

【0068】

<比較例 11>

ナイロン 6（宇部興産株式会社製、商品名：UBE ナイロン 1024B）90 重量部と導電性カーボン粉末（ケッチェンブラックインターナショナル株式会社製、商品名ケッチ

エンブラック EC) 10 重量部を二軸押出機を用いて 260℃で混練した。物性を表 4 に示す。

【0069】

<比較例 12>

比較例 6 のポリアミドを試料とした。物性を表 4 に示す。

【0070】

<比較例 13>

比較例 6 のポリアミド 90 重量部と、導電性カーボン粉末（ケッチェンブラックインターナショナル株式会社製、商品名ケッチェンブラック EC) 10 重量部を二軸押出機を用いて 260℃で混練した。物性を表 4 に示す。

【0071】

【表 4】

	体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	損失弾性率のピーク値 (MPa)
実施例 6	6.4E+6	580
実施例 7	4.5E+4	490
実施例 8	6.7E+6	530
実施例 9	1.7E+8	500
実施例 10	4.1E+5	600
実施例 11	2.3E+10	690
実施例 12	4.6E+8	1000
比較例 7	3.2E+14	340
比較例 8	2.6E+14	450
比較例 9	2.0E+14	450
比較例 10	8.2E+14	180
比較例 11	1.7E+6	210
比較例 12	6.0E+14	210
比較例 13	2.3E+6	220

【0072】

表 4 に示すように、比較例 7～9 と比較して、実施例 6～12 の本発明による樹脂組成物は、高い損失弾性率を示し、制振性が高い。また、比較例 11～13 で本発明のポリアミド以外のポリアミドを使った場合では、導電性材料を加えても高い損失弾性率を示さず、制振性が低かった。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 大きな強誘電性を有し、かつ汎用溶剤への可溶性に優れたポリアミドを提供する。高分子材料を主体とした、簡便に製造可能で、軽量で、より高い制振性を有する材料を提供する。

【解決手段】 2-メチル-1, 5-ペンタンジアミンを50モル%以上含むジアミン成分とアゼライン酸を50モル%以上含むジカルボン酸成分を重縮合して得られるポリアミドであって、特定の性状を有するポリアミド。該ポリアミドと導電性材料とを含有する樹脂組成物。

【選択図】 無し



特願 2 0 0 3 - 3 1 1 6 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 4 6 6]

1. 変更年月日
[変更理由]

住 所
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日
新規登録

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号
三菱瓦斯化学株式会社

2. 変更年月日
[変更理由]

住 所
氏 名

1 9 9 4 年 7 月 2 6 日
住所変更

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号
三菱瓦斯化学株式会社